Ueber

sauerstoffhaltige Amidoverbindungen der Fettreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der

Königlichen Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

von

Carl Goedeckemeyer

aus Wetzlar.

Druck von Ferd. Schnitzler in Wetzlar.
1889.

Seinen teuren Eltern

zur

silbernen Hochzeit!

Der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0128

Uebersicht.

Theoretischer Teil.

Seite

Einleitung 7

Aldehydammoniake 7

Oxyalkylbasen 9

Amidosäuren: 14

allgemeine Bildungsweisen 15

einbasische 17

zweibasische 19

ungesättigte 20

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Phtalimidkalium auf:

1) Chloraceton 22

Derivate 23

Spaltungsproducte 24

2) Acetophenonbromid 25

Derivate 26

Spaltungsproducte 28

3) Monochloressigsäureäthylester 30

Spaltungsproducte 31

4) Epichlorhydrin 32

5) Dichlorhydrin 34

Derivate 36

Spaltungsproducte 36

Theoretischer Teil.

In der organischen Chemie dürfen die sauerstoffhaltigen Amidoverbindungen ein besonderes Interesse beanspruchen, weil viele derselben sich teils fertig gebildet in der Natur vorfinden, teils als Spaltungsprodukte natürlich vorkommender Substanzen auftreten.

Ich beabsichtige in der vorliegenden Abhandlung zunächst eine gedrängte geschichtliche Uebersicht der hauptsächlichsten Bildungsweisen jener Körper aus der Fettreihe zu geben, welche zugleich die Amin- und die Hydroxylgruppe enthalten. Anschliessend hieran werde ich die Resultate meiner praktischen Versuche mitteilen, welche auf einer neuen Darstellungsweise derartiger Verbindungen beruhen.

Aldehydammoniake.

Justus von Liebig[1]) war der erste, der im Jahre 1835 einen organischen Körper darstellte, welcher die beiden Gruppen NH_2 und OH enthielt, indem er eine ätherische Lösung des von ihm kurze Zeit vorher entdeckten Aldehyds mit Ammoniak sättigte. Das erhaltene Produkt $CH_3CH\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$ nannte Liebig Aldehydammoniak,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 14. 134 u. 144.

welche Bezeichnung später für diese ganze Klasse von Verbindungen in Anwendung kam und bis heute beibehalten wurde. Sie werden alle durch Säuren leicht zerlegt, wobei die entsprechenden Ammoniaksalze und freies Aldehyd entstehen, die alkalisch reagierende wässrige Lösung spaltet sich, wenn genügend concentriert, beim Erwärmen mit Silberoxyd wieder in Aldehyd und Ammoniak.

Zu grosser Bedeutung gelangten die Aldehydammoniake als 15 Jahre später Ad. Strecker[2]) aus dem bis dahin einzig bekannten Repräsentanten mit Blausäure und durch Verseifung mittelst verdünnter Salzsäure zum ersten Male eine Amidosäure, das Alanin, synthetisch darstellte und aus letzterem wieder durch Einwirkung von salpetriger Säure Milchsäure erhielt.

Nach etwa 30 Jahren nahmen dann C. Ebersbach[3]) und Herm. Strecker[4]) die Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak auf Aldehyde wieder auf und gelangten zu der Verbindung $C_4H_9CH \lesssim^{OH}_{NH_2}$, Valeraldehydammoniak. Dasselbe bildet (mit 7 aq.) glänzende Krystalle, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther aber leicht löslich sind und nach N. Ljubavin[5]) bei 56—58° schmelzen. Von den höheren Gliedern dieser Reihe sei nur noch das von E. Erlenmeyer und O. Sigel[6]) dargestellte Oenantholammoniak $C_7H_{14}(OH)(NH_2)$ erwähnt, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist und aus dem dieselben Forscher mittelst Blausäure und Salzsäure Amidocaprylsäure bereiteten.

Man muss annehmen, dass bei der Bildung dieser Körper der Aldehydsauerstoff sich mit einer Affinität

---

[2]) Ann. Chem Pharm. 75. 27.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 106. 261.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 130. 218.
[5]) Journ. d. russ. Ges. 6. 34.
[6]) Liebig's Ann. 176. 343.

vom Kohlenstoff loslöst, wodurch sowohl für diesen als für jenen je eine Affinität frei wird, entsprechend dem Schema $R.CH < {}^{O-}$; an den Sauerstoff tritt dann ein Wasserstoffatom des Ammoniaks unter Bildung von Hydroxyl, während sich an den Kohlenstoff der Rest NH_2 bindet gemäss der Gleichung:

$$R.COH + NH_3 = R.CH < {}^{OH}_{NH_2}.$$

Mit der soeben beschriebenen Klasse von Verbindungen, die wegen ihrer Eigenschaft, mit Säuren keine Salze zu bilden, nicht zu den eigentlichen Basen gerechnet werden können, ist eine grosse Zahl von Körpern isomer, welche wir unter dem Namen

Oxyalkylbasen

zusammenfassen. Hinsichtlich der Constitution stehen sich beide Klassen ziemlich nahe, unterscheiden sich aber dadurch, dass in den Aldehydammoniaken die beiden Gruppen (OH) und (NH_2) an demselben Kohlenstoffatom, in den Oxybasen dagegen an verschiedenen Kohlenstoffen stehen.

Im Jahre 1860 fand Wurtz[7]), dass sich verschiedene Basen mit Aethylchlorhydrin bezw. Aethylenoxyd zu teils einfachen, teils aber auch sehr complizierten Verbindungen vereinigen, die gleichzeitig Alkohol und Base sind. Wurtz gab den Körpern, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die genannten Substanzen entstehen, den Namen Oxäthylenbasen[8]); dieselben werden jetzt als Oxyalkylbasen oder auch Hydramine bezeichnet und auf folgende Weise synthetisch dargestellt:

1. hauptsächlich nach der von Wurtz angegebenen Methode durch direkte Vereinigung von Alkylenoxyd mit Ammoniak gemäss folgender Gleichung:

$$C_2H_4O + NH_3 = CH_2(OH)CH_2(NH_2)$$

---

[7]) Compt. rend. 49. 898.

[8]) Compt. rend. 53. 338 und Ann. Chem. Pharm. 121. 226.

2. durch Erhitzen von Glycolchlorhydrin mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, analog der Darstellungsweise von Aethylendiamin nach A. W. Hofmann[9]) oder O. Roussopoulos und Ferd. Meyer[10])

$$C_2H_4(OH)Cl + NH_3 = C_2H_4(OH)(NH_2) + HCl,$$

3. nach einer von W. Heintz[11]) zuerst angewandten Methode, indem man die von demselben Forscher entdeckten, sehr reaktionsfähigen Ketonbasen[12]) der Reduktion, am besten mit Natriumamalgam unterwirft. Die CO-gruppe geht dann in den Complex CH(OH) über:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}NH_2\\CH_2COCH_3\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}NH_2\\CH_2CH(OH)CH_3,\end{matrix}$$

also Dimethyloxypropylcarbinamin oder analog der weiter unten zu erläuternden Bezeichnung Ladenburgs: Diacetonalkin,

4. durch direkte Addition von Wasser an Allylamine, indem man dieselben mit concentrierter Schwefelsäure behandelt. Die Reaktion wurde zuerst von C. Liebermann und C. Paal[13]) ausgeführt unter Anlehnung an ältere Versuche von A. Oppenheim[14]) über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlorallyl. So wurde durch zweitägiges Erhitzen von Propylallylamin mit conc. Schwefelsäure auf 130° ein Oxypropylpropylamin erhalten:

$$CH_2 : CH.CH\!<\!\begin{matrix}C_3H_7\\NH_2\end{matrix} + H_2O = CH_2(OH).CH_2.CH\!<\!\begin{matrix}C_3H_7\\NH_2.\end{matrix}$$

Das unter 2. angegebene Verfahren führte Wurtz[15]), wie er selbst sagt, »zu der sehr eleganten Synthese«

---

[9]) Ber. d. d. chem. Ges. 4. 666.
[10]) Liebig's Ann. 212. 251.
[11]) Liebig's Ann. 183. 290.
[12]) Ibidem 174. 133.
[13]) Ber. d. d. chem. Ges. 16. 531.
[14]) Ann. Chem. Pharm. Sppl. 6. 367.
[15]) Ann. Chem. Pharm. Sppl. 6. 116 und Ber. d. d. chem. Ges. 2. 124.

eines im Thierkörper verbreiteten, von Ad. Strecker[16]) zuerst in der Galle aufgefundenen Körpers, des Cholins. Dasselbe ist nach Wurtz' Ansicht[17]) mit dem von O. Liebreich[18]) aus dem Gehirn gewonnenen Neurin identisch, welches A. Baeyer[19]) als ein Oxäthylammoniumhydrat betrachtete, in dem drei Atome Wasserstoff durch drei Methylgruppen ersetzt sind:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ C_2H_4OH \end{matrix}\right\} NOH \text{ und } \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_4OH \end{matrix}\right\} NOH \cdot$$

Wurtz stellte das salzsaure Salz dieses Körpers in der durch folgende Gleichung veranschaulichten Weise dar:

$$C_2H_4 \lessgtr \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} + \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_4OH \end{matrix}\right\} NCl,$$

woraus er dann mit feuchtem Silberoxyd die freie Base gewann.

Nach neueren hauptsächlich von L. Brieger[20]) ausgeführten Untersuchungen dieser beiden interessanten Körper scheint jedoch die Verschiedenheit derselben erwiesen zu sein, besonders wegen der abweichenden physiologischen Wirkungen des gering giftigen Cholins im Gegensatz zu dem schnell und schon in minimaler Dosis wirkenden Neurin. In fast allen neueren Lehrbüchern[21]) findet man für beide Substanzen die folgenden, um ein Molekül Wasser differierenden Formeln angegeben:

---

[16]) Ann. Chem. Pharm. 123. 355.

[17]) Ann. Chem. Pharm. Sppl. 6. 197 und 7. 88.

[18]) Ann. Chem. Pharm. 134. 29.

[19]) Ann. Chem. Pharm. 140. 306 und 142. 322.

[20]) L. Brieger, Über Ptomaïne, Verlag von Hirschwald, Berlin.

[21]) F. Beilstein, Handbuch der org. Chemie (1886), Band I. 912 und 941.

$C_2H_4(OH)N(CH_3)_3(OH)$ — Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd od. Cholin.

$C_2H_3N(CH_3)_3(OH)$ — Trimethylvinylammoniumhydroxyd od. Neurin.

Cholin wurde vor drei Jahren auch in einigen Pflanzen[22]) (Hopfen u. dergl.) vorgefunden; es geht nach A. W. Hofmann durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in die Verbindung $C_2H_4J.N(CH_3)_3J$ über, aus welcher alsdann mittelst feuchtem Silberoxyd das Neurin erhalten werden kann. Letzteres entsteht ausserdem durch Fäulnis des Cholins und ist identisch mit einem der, beim Verwesen von Eiweissstoffen sich bildenden, giftig wirkenden Leichenalkaloide oder Ptomaïne.

In gleicher Weise wie Ammoniak wirkt bei der Darstellung von Oxyalkylbasen Triäthylamin auf Glycolchlorhydrin ein:

$(C_2H_5)_3N + C_2H_4\begin{matrix}(OH)\\Cl\end{matrix} = \begin{matrix}C_2H_4(OH)\\(C_2H_5)_3\end{matrix}N.Cl$, Triäthyloxyäthylammoniumchlorid, aus welchem Wurtz das Hydrat, also ein homologes Cholin darstellte[23]).

Lässt man secundäre Amine auf Chlorhydrine einwirken, so entstehen Hydramine, welche zuerst von A. Ladenburg[24]) dargestellt und von ihm Alkamine, später Alkine genannt wurden. Dieselben besitzen neben den Eigenschaften des Ammoniaks noch die eines Alkohols; denn beim Erwärmen ihrer salzsauren Lösung mit organischen Säuren werden Ester gebildet, welche den Alkaloiden nahe stehen und als Alkeïne bezeichnet wurden. Ladenburg stellte eine grössere Anzahl dieser neuen Basen dar, unter anderem einen Körper von derselben empirischen Zusammensetzung wie das Tropin, $C_8H_{15}NO$, (ein Spaltungsprodukt des in der Belladonna vorkommenden Atropins) aus Diallylamin und Aethylenchlorhydrin:

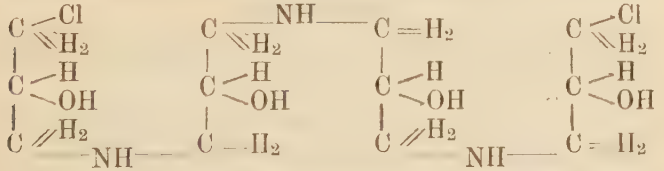
---

[22]) Ber. d. d. chem. Ges. 18. 717.
[23]) Ann. Chem. Pharm. Sppl. 7. 89.
[24]) Ber. d. d. chem. Ges. 14. 1876.

$(C_3H_5)_2NH + C_2H_4\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = (C_3H_5)_2N.C_2H_4OH + HCl,$

dem er den Namen Diallyläthylalkamin beilegte.

Analog der Einwirkung des Ammoniaks auf zweiwertige Alkohole entstehen auch hydroxylhaltige Amidoderivate dreiwertiger Alkohole. Die ersten Versuche zur Erlangung solcher Körper rühren von M. Berthelot und S. de Luca[25]) her, welche im Jahre 1857 die Einwirkung von Ammoniak auf Dibromhydrin studierten. Dabei gelangten sie aber zu so auffallenden Resultaten, dass sich im Jahre 1873 A. Claus und Nahmmacher veranlasst sahen, dieses Thema nochmals eingehend zu behandeln.[26]) Durch Erhitzen von 4 Molekülen Dichlorhydrin mit 9 Molekülen Ammoniak in alkoholischer Lösung erhielten dieselben das sogenannte Chlorhydrinimid, dem nachstehende Strukturformel zukommt:



Ausserdem wurden durch Arbeiten mit anderen Mengenverhältnissen zwei salzsaure Basen erhalten:

Glycidamin, $C_3H_7NO.HCl$ und

Diamidohydrin, $C_3H_9N_2O.2HCl$, welche jedoch nur einmal in geringer Menge salmiakfrei erhalten wurden, weshalb genannte Forscher keine charakteristischen Eigenschaften dieser interessanten Basen angeben konnten. Ich werde im experimentellen Teile dieser Arbeit zeigen, wie man ohne allzu bedeutende Schwierigkeiten zu dem reinen salzsauren Diamidohydrin gelangen kann.[27])

---

[25]) Ann. de chim. et de phys. [3] 48. 304 und Ann. Chem. Pharm. 101. 74.

[26]) Ann. Chem. Pharm. 168. 29—44.

[27]) S. Seite 36 im experim. Teil.

Durch Einwirkung secundärer Amine auf das Monochlorhydrin des Glycerins erhielt C. F. Roth[28]) tertiäre Basen, welche noch die Eigenschaften eines zweiatomigen Alkohols besitzen und denen Roth den Namen Glycoline (aus Glycol und Amin) beilegte. Sie sind nach der allgemeinen Formel CH_2OH $CHOH$ $CH_2\text{-}N\text{-}R_2$ zusammengesetzt, in welcher R ein einwertiges Radikal wie Methyl, oder R_2 das zweiwertige Piperyl, C_5H_{10} bezeichnet.

In den bis jetzt beschriebenen Verbindungen tritt der durch die Anwesenheit der beiden Gruppen (OH) und (NH_2) bedingte Doppelcharakter zwar schon deutlich hervor, ist aber am schärfsten ausgeprägt bei der grossen Klasse der

Amidosäuren,

da dieselben gleichzeitig den Ammoniakrest NH_2 und die Carboxylgruppe COOH enthalten.

Schon seit langer Zeit sind einzelne Glieder dieser Reihe bekannt und häufig untersucht, besonders weil ihnen im thierischen Organismus eine wichtige physiologische Bedeutung zukommt. Über ihre Constitution blieb man jedoch völlig im Unklaren bis erst A. Cahours[29]) die von ihm schon 1857 ausgesprochene Ansicht von der analogen Zusammensetzung der aromatischen Amidosäuren und der des Glycocolls sowie seiner Homologen experimentell bestätigte.[30])

Die erste synthetische Darstellung einer Amidosäure der Fettreihe fällt in das Jahr 1850, als Ad. Strecker[31]) bei seinen Arbeiten über die künstliche Bildung der Milchsäure, aus Aldehydammoniak sowie Blausäure in

---

[28]) Ber. d. d. chem. Ges. 15. 1149.

[29]) Compt. rend. 46. 1044 und Ann. Chem. Pharm. 107. 147.

[30]) cf. Julius Oppermann, Inaug.-Diss., Berlin.

[31]) Ann. chem. Pharm. 75. 27.

Gegenwart von Salzsäure einen Körper von stark süssem Geschmack entdeckte, welchen er Alanin nannte, und der sich später als Amidopropionsäure erwies.

Heute stellt man die Amidosäuren hauptsächlich nach folgenden Methoden synthetisch dar:

1. Durch Erhitzen der Monochlorsubstitutionsprodukte von Fettsäuren mit Ammoniak, nach der oben erwähnten Entdeckung Cahours und den gleichzeitigen Versuchen von W. H. Perkin und B. F. Duppa[32]):

$$CH_2ClCOOH + NH_3 = CH_2(NH_2)COOH + HCl.$$

2. Durch Reduktion der Nitro- oder Nitrososäuren mittelst Wasserstoff in statu nascendi (Schwefelammonium, Zink und Salzsäure etc.) nach den ersten Versuchen von N. Zinin[33]) und den späteren Verbesserungen von B. W. Gerland[34]), A. W. Hofmann[35]), sowie mehreren anderen Gelehrten.

$$CH_2(NO_2)CH_2COOH + 3H_2 = CH_2(NH_2)CH_2COOH + 2H_2O.$$

Diese Darstellungsweise findet aber keine grosse Anwendung in der Fettreihe, wegen der Schwierigkeit Nitrosäuren herzustellen, welche sich bekanntlich in der aromatischen Reihe mit grösster Leichtigkeit bilden lassen.

3. Durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure
   a) auf Aldehydammoniake:

$$CH_3CH\lesssim^{NH_2}_{OH} + HCN = CH_3CH\lesssim^{NH_2}_{CN} + H_2O$$

$$CH_3CH\lesssim^{NH_2}_{CN} + HCl + 2H_2O = CH_3CH\lesssim^{NH_2}_{COOH} + NH_4Cl,$$

gemäss der schon oben erwähnten wichtigen Entdeckung von Ad. Strecker;

---

[32]) Chem. Soc. Quart. Journ. 11. 22 und Ann. Chem. Pharm. 108. 106.

[33]) Ann. Chem. Pharm. 44. 283.

[34]) Ann. Chem. Pharm. 91. 185.

[35]) Ann. Chem. Pharm. 55. 201.

b) auf die oben genannten Heintz'schen Ketonbasen. Nach den bis jetzt erzielten Resultaten scheint jedoch dieses Verfahren sehr wenig zur Darstellung von Amidosäuren geeignet zu sein.

4. Durch Einwirkung von Ammoniak und Salzsäure auf Aldehyd- und Ketoncyanhydrine, welches Verfahren aber auch hauptsächlich bei aromatischen Verbindungen von Ferd. Tiemann und L. Friedländer[36]) angewandt worden ist. Die Cyanhydrine R.CH(OH)CN resp. R.C.CN(OH)R tauschen beim Digerieren mit alkoholischem Ammoniak ihr Hydroxyl unter Austritt von Wasser gegen NH_2 aus und gehen in Amidocyanide R.CH(NH_2)CN resp. R.C.CN(NH_2)R über, aus welchen dann durch Verseifung mit Salzsäure die betreffenden Amidosäuren direkt erhalten werden.[37])
5. Durch Einwirkung von Cyanammonium auf Aldehyde nach der von N. Ljubavin[38]) vorgeschlagenen Abänderung der Strecker'schen Reaktion.[39])
6. Durch Umwandlung der Cyanfettsäuren mittelst nascierendem Wasserstoff, ähnlich der Darstellung von Aminen aus Alkylcyaniden:

$$CNCOOH + 4H = CH_2(NH_2)COOH.$$

Das Glycocoll wird auf diese Weise nach A. Emmerling[40]) aus Dicyan (CN-CN) erhalten, indem durch Behandeln mit conc. Jodwasserstoffsäure Wasser und Wasserstoff addiert werden:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 5HJ + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_4J + 4J.$$

---

[36]) Ber. d. d. chem. Ges. 13. 387.

[37]) Ber. d. d. chem. Ges. 14. 1965.

[38]) Journ. d. russ. chem. Ges. 12. 410 und Ber. d. d. chem. Ges. 14. 1401 Ref.

[39]) Ber. d. d. chem. Ges. 14. 2686.

[40]) Ber. d. d. chem. Ges. 6. 1351.

7. Durch Behandeln eines Gemisches von Aldehydammoniaken oder Ketonen, Cyankalium und Kaliumcyanat mit Säuren, wobei nach F. Urech[41]) zuerst Harnstoffe entstehen, welche sich dann durch Kochen mit Salzsäure in ihre Componenten spalten, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} R.NH \\ CO.NH \end{matrix}\!\!>\!CO + HCl + 2H_2O = R.NH_2COOH + CO_2 + NH_4Cl.$$

Einbasische Amidosäuren.

Der wichtigste Repräsentant ist die Amidoessigsäure, das Glycocoll, welches 1820 von Braconnot[42]) bei der Behandlung von Hausenblase mit Schwefelsäure erhalten und von ihm sucre de gélatine (Leimzucker) genannt wurde. In den Jahren 1838 — 1841 untersuchten dann J. B. Boussingault[43]) und G. J. Mulder[44]) verschiedene Derivate dieser Substanz, gelangten aber noch immer zu äusserst complizierten Formeln. Erst 1846 ermittelte E. N. Horsford[45]) die eigentliche empirische Zusammensetzung, gab ferner eine ausführliche Beschreibung des Glycocolls und stellte eine ganze Anzahl von Derivaten und Salzen dar. Fertig in der Natur gebildet ist Glycocoll bis jetzt nur von N. H. Chittenden[46]) im Muskelgewebe einer Muschel aufgefunden worden, wird jedoch aus Leim, Gallerte, Horn etc. beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien gewonnen.

Ausser diesem seien hier noch folgende Amidosäuren erwähnt, welche im thierischen Organismus allgemein verbreitet sind und darin eine wichtige Rolle spielen.

---

[41]) Ann. Chem. Pharm. 164. 255 und Ber. d. d. chem. Ges. 6. 113.

[42]) Ann. de chim. et de phys. T. 13. 113.

[43]) Ann. de chim. et de phys. [3] 1. 257 und Ann. Chem. Pharm. 39. 304.

[44]) Scheiks Archief 1838. 146 und Ann. Chem. Pharm. 28. 79.

[45]) Ann. Chem. Pharm. 60. 1.

[46]) Liebig's Ann. 178. 266.

Alanin, Amidopropionsäure, $CH_3CH(NH_2)COOH$, wurde von H. Kolbe[47]) und H. Kekulé[48]) aus Milchsäure, von A. Bleunard[49]) beim Erhitzen von Legumin mit Barythydrat und endlich von O. Schultzen[50]) aus dem Caffeïn durch Behandeln mit $Ba(OH)_2$ erhalten.

Butalanin, Amidovaleriansäure, $(CH_3)_2CH.CH(NH_2)COOH$, kommt vorzüglich in der Bauchspeicheldrüse der Ochsen vor und ist von Bleunard[49]) aus Legumin, von P. Schützenberger[51]) aus Albumin durch Erhitzen mit $Ba(OH)_2$ abgespalten worden.

Leucin, Amidocaprylsäure, $CH_3(CH_2)_3CHNH_2COOH$, schon 1818 von M. Proust[52]) unter den Fäulnisprodukten des Käses entdeckt, ist sowohl im Thier- als im Pflanzenreich sehr verbreitet und kommt hauptsächlich in den Crustaceen und sehr vielen Insekten vor, zuweilen in beträchtlicher Menge wie F. Frerichs und G. Städeler[53]) gezeigt haben. Ausserdem entsteht Leucin aus den Eiweisskörpern sowohl beim Verwesen als auch beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. Es bildet ferner einen Bestandteil des Fliegenpilzes und tritt fast stets im Safte der Kartoffelknollen, Kürbiskeime, in der Hefe sowie noch einer grossen Anzahl von Pflanzen auf.[54]) H. Ritthausen und U. Kreusler[55]) stellten Leucin aus pflanzlichen Proteinstoffen durch Behandeln mit Schwefelsäure dar.

---

[47]) Ann. Chem. Pharm. 113. 220.

[48]) Ann. Chem. Pharm. 130. 18.

[49]) Compt. rend. 90. 1080 und Ber. d. d. chem. Ges. 13. 1245 Ref.

[50]) Bull. soc. chim. [2] 9. 239.

[51]) Ber. d. d. chem. Ges. 8. 185.

[52]) Ann. de chim. et de phys. [2] 10. 29.

[53]) Journ. p. chim. 73. 48.

[54]) Arch. d. Pharm. [2] 90. 193. Ber. d. d. chem. Ges. 11. 1233, 1687; 12. 1924; 15. 955.

[55]) Journ. p. chim. [2] 3. 307.

Von der Klasse der Dioxysäuren leiten sich durch Ersatz einer Hydroxyl- durch die Amingruppe

Hydroxylierte einbasische Amidosäuren

ab, von denen aber bis heute nur eine verhältnismässig geringe Zahl dargestellt ist. Sie verhalten sich in chemischer Beziehung meist wie die einfachen Amidosäuren, reagieren neutral und bilden wie letztere sowohl mit Basen als mit Säuren salzähnliche Verbindungen.

Als niedrigstes Glied dieser Reihe ist die Amidoglyoxylsäure $CH\begin{cases}OH\\COOH\\NH_2\end{cases}$ anzusehen; interessant als Spaltungsprodukt ist die Amidomilchsäure $CH_2(OH)CH(NH_2)COOH$, Serin genannt, welche durch Kochen von Seidenleim mit verdünnter Schwefelsäure zuerst von C. Cramer[56]) erhalten und von P. Melikoff[57]) als solche erkannt wurde.

Wichtiger als diese letztgenannten Verbindungen sind die

Zweibasischen Amidosäuren,

von denen sich eine Menge teils in der Natur fertig gebildet vorfindet, teils durch einfache Spaltung von Naturprodukten bilden lässt. Einzelne wurden auch analog den allgemeinen Bildungsweisen dargestellt, so das Anfangsglied dieser Reihe, die Amidomalonsäure, $CH(NH_2)\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ aus Nitrosomalonsäure durch Reduktion (A. Baeyer).[58])

Amidobernsteinsäure oder Asparaginsäure, $C_2H_3(NH_2)\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ bildet sich nach A. Plisson[59]) beim

[56]) Journ. p. chim. 96. 94.

[57]) Ber. d. d. chem. Ges. 13. 1265.

[58]) Ann. Chem. Pharm. 131. 297.

[59]) Ann. de chim et de phys [2] 36. 175; 40. 303; 45. 315.

Zersetzen des in Spargeln, Hülsenfrüchten etc. vorkommenden Asparagins mit Alkalien oder Säuren. Ferner tritt die Asparaginsäure als gewöhnliches Zersetzungsprodukt sowohl pflanzlicher als thierischer Eiweisskörper auf[60]).

Amidobrenzweinsäure, Glutaminsäure, $C_3H_5(NH_2)(COOH)_2$ wurde von Ritthausen[61]) aus Kleber und den Eiweisskörpern der verschiedensten Hülsenfrüchte dargestellt. C. Scheibler[62]) erhielt dieselbe Säure aus Runkelrübenmelasse; H. Hlasiwitz und J. Habermann[63]) gewannen Glutaminsäure aus thierischen Eiweisskörpern mittelst Zinnchlorür und Salzsäure und stellten eine ganze Reihe von Salzen und Derivaten dieser Säure her.

Von der kleinen Klasse der

ungesättigten Amidosäuren

möchte ich nur die von A. Pinner[64]) dargestellte Amidoacrylsäure $CH(NH_2):CHCOOH$ erwähnen, welche erhalten wurde durch Kochen des, aus Trichlormilchsäureäther reducierten Monochloracrylsäureäthers mit alkoholischem Ammoniak.

---

[60]) Ber. d. d. chem. Ges. 7. 146; 8. 1357.
Chem. Centr. 1869. 508, 632.

[61]) Journ. p. chim. 99. 454; 103. 65; 193. 274; 107 208; 111. 314.

[62]) Ber. d. d. chem. Ges. 2. 296.

[63]) Ann. Chem. Pharm. 169. 150 und 179. 248.

[64]) Ber. d. d. chem. Ges. 7. 250.

Experimenteller Teil.

Abweichend von allen bis jetzt erwähnten Darstellungsweisen von Amidoverbindungen wurde vor kurzer Zeit von S. Gabriel[65]) eine ganz neue Methode zur Darstellung primärer Amine vorgeschlagen. Um nämlich die bei der Einwirkung von Ammoniak auf Halogenide nicht zu verhütende Bildung secundärer, tertiärer und quaternärer Basen zu umgehen, benutzte Gabriel ein Ammoniakderivat, in dem überhaupt nur noch ein Wasserstoff des Ammoniaks vorhanden ist. Die beiden anderen Wasserstoffatome sind durch eine, nach vollendeter Reaktion wieder leicht zu entfernende Atomgruppe substituiert, wie dies bei den Imiden zweibasischer Säuren, z. B. der Phtalsäure zutrifft.

Das freie Phtalimid wirkt jedoch nicht auf Halogenverbindungen ein, aus welchem Grunde genannter Forscher Versuche mit der Kaliumverbindung $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NK$ anstellte, welche denn auch zu den befriedigendsten Resultaten führten.

Es sind mit Hülfe dieser Reaktion im Laufe der letzten Monate eine ganze Anzahl teils schon bekannter, teils neuer Basen dargestellt worden, im wesentlichen nach folgenden zwei allgemeinen Gleichungen:

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NK + Cl.R = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N.R + KCl.$$

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NR + 2H_2O + HCl = R\,NH_2.HCl + C_6H_4{<}^{COOH}_{COOH}$$

[65]) Ber. d. d. chem. Ges. 20. 2224.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. S. Gabriel untersuchte ich die Einwirkung von Phtalimidkalium auf

sauerstoffhaltige Halogenide

und gelangte zu den folgenden Resultaten, die, wie ich wohl annehmen darf, eines gewissen Interesses nicht entbehren.

I. Einwirkung von Phtalimidkalium auf Chloraceton.

Acetonylphtalimid,

$$CH_3COCH_2N{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C_6H_4.$$

Erhitzt man ein inniges Gemenge von Phtalimidkalium und Chloraceton in einem Glaskolben mit aufsteigendem Kühlrohr 20 Minuten lang auf etwa 120° im Paraffinbade, so färbt sich die anfangs helle Masse dunkelbraun und erstarrt beim Erkalten zu einem festen Kuchen. Derselbe giebt an kochendes Wasser einen Körper ab, welcher beim Erkalten der Lösung in weissen Blättchen und Nadeln vom Schmelzpunkt 124° (uncorr.) krystallisiert. Die Substanz löst sich in kochendem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Essigsäure ziemlich leicht, ist dagegen in Ligroin fast unlöslich.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2388 gr Substanz gaben 0,5742 gr Kohlensäure und 0,1080 gr Wasser,

II. 0,2861 gr Substanz lieferten 0,6834 gr Kohlensäure und 0,1124 gr. Wasser,

III. 0,2610 gr Substanz gaben bei 767 mm Barometerhöhe und einer Temperatur von 20°— 16,5 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{11}	132	65,02	65,57	65,15	— %
H_9	9	4,43	5,02	4,57	— „
N	14	6,90	—	—	7,33 „
O_3	48	23,65	—	—	— „
	203	100,00			

Phtalimidacetoxim,

$$CH_3C(NOH)CH_2N <^{CO}_{CO}> C_6H_4.$$

In dem Acetonylphtalimid lässt sich die Anwesenheit der Carbonylgruppe des Acetonrestes sowohl mittelst Hydroxylamins nach V. Meyer, als auch Phenylhydrazins nach E. Fischer leicht nachweisen.

Wenn man nämlich zur wässrigen Lösung von Acetonylphtalimid die berechnete Menge salzsauren Hydroxylamins und Natriumcarbonat setzt und wenige Minuten kocht, so scheidet sich das Oxim in kleinen prismatischen Krystallen ab. Dieselben sind in kochendem Wasser fast gar nicht, schwer in Ligroïn und leicht löslich in Chloroform, Alkohol ebenso in Natronlauge und Eisessig.

Der Körper schmilzt bei 172° (uncorr.) und lieferte bei der Elementaranalyse die folgenden Werte:

I. 0,2155 gr Substanz gaben 0,4818 gr Kohlensäure und 0,0938 gr Wasser,

II. 0,1994 gr lieferten bei 16° und 751 mm Druck 22,5 ccm Stickstoff.

Berechnet:			Gefunden: I.	II.
C_{11}	132	60,55	60,98	— %
H_{10}	10	4,59	4,83	— „
N_2	28	12,84	—	12,93 „
O_3	48	22,02	—	— „
	218	100,00		

Phenylhydrazon des Acetonylphtalimids.

$$CH_3C(N_2HC_6H_5)CH_2N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4.$$

Durch Kochen mit der molekularen Menge Phenylhydrazin in wenig Essigsäure geht das Acetonylphtalimid in das Phenylhydrazon über, welches in kleinen, gelben prismatischen Krystallen anschiesst, die kaum in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Essigsäure, Benzol, Chloroform und Ligroïn löslich sind. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 150—152°, wird aber auch schon beim längeren Erhitzen auf 100° verändert.

Die Analyse des bei 90—100° kurze Zeit getrockneten Produktes ergab Folgendes:

I. 0,2090 gr Substanz lieferten 0,5318 gr Kohlensäure und 0,1006 gr Wasser,

II. 0,2210 gr Substanz gaben bei 17° und 751 mm Barometerstand 28,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.	
C_{17}	204	69,63	69,38	—	%
H_{15}	15	5,13	5,35	—	„
N_3	42	14,33	—	14,50	„
O_2	32	10,91	—	—	„
	293	100,00			

Auf verschiedene Weise versuchte ich nun, sowohl durch Kochen mit Kalilauge als auch Digerieren mit Salzsäure, das Acetonylphtalimid zu spalten in Phtalsäure und Amidoaceton, was mir aber nicht gelang, da die Zersetzung tiefer eingreift und unter den Reaktionsprodukten stets Ammoniak nachweisbar ist.

Das erwünschte Ziel glaubte ich aber zu erreichen, wenn es mir gelänge, das Imid zunächst durch Einführung von einem Molekül Wasser überzuführen in die Verbindung $CH_3COCH_2NH.CO.C_6H_4.COOH$, also die Acetonylphtalaminsäure.

Zu dem Zweck wurde eine alkoholische Lösung von Acetonylphtalimid mit genau einem Molekül alkoholischer

Kalilauge versetzt, worauf sich ein in Alkohol unlösliches, in Wasser aber leicht lösliches Kaliumsalz abschied; der aus der wässrigen Lösung dieses Salzes durch Chlorwasserstoffsäure abgeschiedene Körper schmolz bei 230° etwa und zeigte auch im Übrigen die Eigenschaften des Phtalimids. Die Vermutung, dass das erhaltene Kaliumsalz nichts anderes als Phtalimidkalium sei, wurde durch nachstehende Analyse bestätigt:

0,4175 gr der Kaliumverbindung gaben
0,1652 gr Chlorkalium,

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NK$:	
K 21,08	20,85 %

II. Einwirkung von Phtalimidkalium auf Bromacetophenon.

Erfolgreicher als die Versuche mit Chloraceton verliefen die mit Bromacetophenon (Phenacylbromid) angestellten.

Phenacylphtalimid,

$$C_6H_5COCH_2\cdot N\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_4$$

Bromacetophenon, nach Möhlau's[66]) vorzüglichen Angaben dargestellt, wurde mit der berechneten Menge Phtalimidkalium möglichst innig gemengt und etwa eine Stunde im Paraffinbade auf 150° erhitzt, wodurch allmählich die ganze Masse fast vollständig erstarrte. Das Produkt kocht man mit Wasser aus um es von dem durch die Reaktion gebildeten Bromkalium zu befreien, und krystallisiert aus Eisessig um. Man erhält auf diese Weise kleine quadratische Tafeln vom Schmelzpunkt 167° (uncorr.), welche sich in Alkohol, Essigsäure, Äther,

---

[66]) Ber. d. d. chem. Ges. 15. 2464.

Chloroform und Benzol lösen, dagegen fast unlöslich sind in Wasser und Ligroin.

Analyse:

I. 0,2102 gr Substanz gaben 0,5583 gr Kohlensäure und 0,0794 gr Wasser,

II. 0,2120 gr Substanz lieferten bei 16° und 761 mm Barometerhöhe 10 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.	
C_{16}	192	72,45	72,30	—	%
H_{11}	11	4,15	4,20	—	„
N	14	5,29	—	5,50	„
O_3	48	18,11	—	—	„
	265	100,00			

Phenylhydrazon des Phenacylphtalimids.

$$C_6H_5C(N_2HC_6H_5)CH_2N{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$$

Kocht man die eisessigsaure Lösung von Phenacylphtalimid mit der molekularen Menge Phenylhydrazin, so scheidet sich alsbald das Hydrazon in feinen orangegelben Nadeln ab, die nicht von Wasser, dagegen von den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig und Auswaschen mit absolutem Alkohol wird der Körper rein erhalten, schmilzt dann unter Zersetzung bei etwa 155° und ergab folgenden Stickstoffgehalt:

0,2040 gr Substanz lieferten bei 19,5° und 744 mm Druck 21 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden:	
C_{22}	264	74,37	—	%
H_{17}	17	4,79	—	„
N_3	42	11,83	11,6	„
O_2	32	9,01	—	„
	355	100,00		

Eine Spaltung des Phtalimidacetophenons in Phtalsäure und salzsaures Amidoacetophenon versuchte ich nun zunächst durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr zu bewirken, wobei aber wiederum, wie bei dem oben beschriebenen Acetonylphtalimid, die Zersetzung tiefer eingriff. Die Darstellung eines Zwischenproduktes führte dagegen hierbei zu dem gewünschten Ziele.

Phenacylphtalaminsäure.

$C_6H_5COCH_2NH.COC_6H_4COOH.$

Löst man Phenacylphtalimid in einem geringen Überschuss warmer alkoholischer Kalilauge, so wird, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Salzsäure eine aus kleinen Nadeln bestehende Fällung erhalten, welche in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und besonders in Ammoniak, aber nicht in Wasser löslich ist. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt die erhaltene Säure bei 160° (uncorr.) und lieferte bei der Verbrennung folgende Werthe:

0,2019 gr Substanz gaben 0,5045 gr Kohlensäure und 0,0892 gr Wasser.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{16}	192	67,84	68,14 %
H_{13}	13	4,60	4,91 „
N	14	4,95	— „
O_4	64	22,61	— „
	283	100,00	

Die Phenacylphtalaminsäure bildet mit Silber- und Kupferlösungen schön krystallisierende Salze. Das

Silbersalz

$C_6H_5COCH_2NHCOC_6H_4COOAg$

wird dargestellt, indem man die Säure mit nicht genügender Menge Ammoniak übergiesst, filtriert und zu diesem Filtrat Silbernitratlösung setzt.

0,3122 gr des bei 80 – 90° getrockneten Silbersalzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0869 gr Silber.

Berechnet:	Gefunden:
Ag 27,69	27,83 %

Durch einstündiges Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler wird die Phenacylphtalaminsäure vollständig glatt in Phtalsäure und

salzsaures α-Amidoacetophenon

$C_6H_5COCH_2NH_2.HCl$

gespalten. Nach dem Erkalten des Gemisches filtriert man die Phtalsäure ab, dampft das Filtrat ein und befreit durch mehrmaliges Aufnehmen in wenig Wasser, Filtrieren (wobei sich das Filter von den Rändern aus ziegelrot färbt) und Abdampfen von den letzten Spuren der Phtalsäure. Die salzsaure Base krystallisiert aus 98-procentigem Alkohol in feinen weissen Nadeln und Blättchen, welche bei 188,5° (corrigiert) zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen, die Haut intensiv rot färben und mit Platinchlorid ebenso wie mit Pikrinsäure schön krystallisierende Salze geben. Das

Platindoppelsalz

$(C_6H_5COCH_2NH_2,HCl)_2PtCl_4$

schmilzt unter Zersetzung bei etwa 210°, ist löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol, aus dem es in hellgelben Nadeln erhalten wird. Bei einer Platinbestimmung hinterliessen 0,2610 gr des Salzes 0,0752 gr Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt. 28,93	28,81 %

Auf Zusatz von Pikrinsäurelösung zur wässrigen Lösung des salzsauren α-Amidoacetophenons fällt das

Pikrat,

$C_6H_5COCH_2NH_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$

in langen flachen gelben Nadeln aus, die bei 175° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab von 0,2528 gr Substanz 0,4276 gr Kohlensäure und 0,0808 gr Wasser.

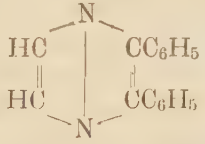
	Berechnet:		Gefunden:	
C_{14}	168	46,16	46,12	%
H_{12}	12	3,29	3,55	„
N_4	56	15,39	—	
O_8	128	35,16	—	
	364	100,00		

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren α-Amidoacetophenons mit Ammoniak, so scheidet sich ein voluminöser orangegelber Niederschlag ab, der aus heissem absolutem Alkohol rhombische Blättchen liefert, die bei 194—195° (uncorr.) schmelzen und in Salzsäure unlöslich sind, also nicht die Haupteigenschaft einer Base zeigen. Krystallisiert man diesen, als

Isoïndol

erkannten Körper aus Alkohol um, so werden die rhombischen Tafeln goldgelb und glänzend, aus Eisessig dagegen rötlich grau und matt erhalten.

Nach Ludw. Wolf[67]) ist Isoïndol Diphenylpyrazin, Victor Meyer[68]) nennt dieselbe Verbindung Diphenylaldin. Beide verwerfen jedoch die ältere, dem wirklichen Indol entsprechende Formel C_8H_7N resp. $C_{16}H_{14}N_2$ und nehmen für Isoindol die Constitutionsformel



an, welche auch ich durch die Analyse bestätigt fand.

0,1969 gr Substanz gaben 0,5976 gr Kohlensäure und 0,0927 gr Wasser.

	$C_{16}H_{14}N_2$		Berechnet für: $C_{16}H_{12}N_2$		
C_{16}	192	82,05.	C_{16}	192	82,75 %
H_{14}	14	5,98.	H_{12}	12	5,18 „
N_2	28	11,97.	N_2	28	12,07 „
	234	100,00.		232	100,00

[67]) Ber. d. d. chem. Ges. 20. 432 Anmerkung.

[68]) Ber. d. d. chem. Ges. 21. 19.

Gefunden:

C	82,76 %
H	5,23 „

Eine weitere eingehende Untersuchung des Amidoacetophenons unterblieb wegen der damals erscheinenden ausführlichen Veröffentlichungen von E. Braun und Victor Meyer[69]), welche das Eso-Amidoacetophenon erhalten hatten durch Reduktion des Nitrosoacetophenons mit Zinn und Salzsäure. Die von den beiden Forschern erhaltenen Resultate stimmten bis auf unbedeutende Abweichungen (Schmelzpunkt fand ich 5° höher) mit meinen Beobachtungen überein, wurden aber nach anderer Richtung weiter ausgedehnt.

III. Einwirkung von Phtalimidkalium auf Chloressigsäureäthylester.

Phtalylamidoessigsäureäthylester,

$$C_6H_4 <^{CO}_{CO}> N.CH_2.COOC_2H_5.$$

Molekulare Mengen von Phtalimidkalium und monochloressigsaurem Äthyl werden in einem Glaskolben mit aufsteigendem Kühlrohr etwa zwei Stunden lang im Paraffinbade auf cr. 150° erhitzt, worauf die erkaltende Masse zu einem festen Kuchen erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser oder heissem Alkohol von dem bei der Reaktion entstehenden Chlorkalium gereinigt, bildet der Körper feine lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 112—113° (uncorr.).

Die Analysen lieferten folgende Werte:

I. 0,2113 gr Substanz gaben 0,4782 gr Kohlensäure und 0,0938 gr Wasser.

II. 0,2013 gr Substanz lieferten bei 19° und 749 mm Barometerstand 11 ccm Stickstoff.

---

[69]) Ber. d. d. chem. Ges. 21. 1269.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_{12}	144	61,80	61,75	— %
H_{11}	11	4,72	4,92	— „
N	14	6,01	—	6,18 „
O_4	64	27,47	—	— „
	233	100,00		

Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Äther und Chloroform, wenig dagegen in kaltem Alkohol und Ligroin. Nach sechsstündigem Kochen des Körpers mit viel Wasser am Rückflusskühler trat, entgegen den Beobachtungen von L. Reese[70]) keine Verseifung ein; die Substanz schmilzt dagegen unter siedendem Wasser, löst sich dann allmählich darin auf und scheidet sich beim Erkalten der Lösung wieder unverändert in schönen Nadeln ab.

L. Reese erhielt denselben Körper aus phtalylamidoessigsaurem Silber und Jodäthyl und giebt den Schmelzpunkt zu 104—105° an, während ich ihn 8° höher beobachtete.

Phtalylglycocoläthylester (1 gr) wird, wenn man ihn mit concentrierter Salzsäure (4 ccm) $1^1/_2$ Stunden auf cr. 200° im geschlossenen Rohr erhitzt, glatt in

salzsaures Glycocoll,

Phtalsäure und Aethylchlorid gespalten. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem dicken Krystallbrei, welchen man mit Wasser verdünnt; die abfiltrierte Lösung wird durch wiederholtes Eindampfen und Aufnehmen in wenig kaltem Wasser von Phtalsäure befreit, wonach man reines salzsaures Glycocoll erhält.

Den Schmelzpunkt des aus letzterem nach der gebräuchlichen Methode (Bleioxyd, Schwefelwasserstoff) in Freiheit gesetzten Glycocolls fand ich [in Übereinstimmung mit Curtius[71])] bei 236° (corrigiert).

---

[70]) Ann. Chem. Pharm. 242. 5.

[71]) Journ. f. pr. Chem. [2.] 26. 153.

Die Ausbeute überstieg um ein beträchtliches die bei den bisher gebräuchlichen Darstellungsweisen erzielte, und man darf deshalb wohl erwarten, dass sich in ganz analoger Weise auch andere Amidosäuren mit Hülfe dieser Reaktion aus den halogenierten Säuren bequem erhalten lassen.

Nachdem ich so die Einwirkung von Phtalimidkalium auf halogenierte Ketone und Säuren an einigen charakteristischen Repräsentanten untersucht, wandte ich meine Aufmerksamkeit nunmehr einer dritten Art sauerstoffhaltiger Halogenverbindungen zu, um auf ähnliche Weise zu einfachen Amidoverbindungen zu gelangen, welche nach den seither üblichen Methoden nicht oder nur sehr schwer erhalten werden konnten. [72])

IV. Einwirkung von Phtalimidkalium auf Epichlorhydrin.

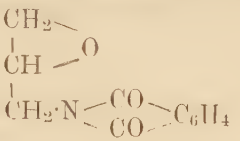
Äquivalente Mengen Phtalimidkalium und Epichlorhydrin wurden in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben $^1/_2$ Stunde auf 120° erhitzt, wodurch die an einem Punkt plötzlich auftretende Bräunung sich ziemlich schnell durch die ganze Masse weiter fortpflanzte. Aus dem resultierenden dunkelbraunen zähen Produkt konnte nur ein geringer Teil krystallinisch erhalten werden, indem man mit Nitrobenzol auszog, den aus diesem Lösungsmittel ausgeschiedenen Krystallbrei auf Thonplatten trocknete und einigemal aus Eisessig umkrystallisierte. Die Ausbeute war aber eine äusserst minimale, und alle Versuche, sie durch Innehalten verschiedener, teils niederer, teils höherer Temperaturen zu steigern, blieben erfolglos.

---

[72]) S. Seite 13 im theor. Teil.

Der schliesslich in weissen Nadeln krystallisierte Körper schmilzt bei 204° (uncorr.), ist sehr löslich in Chloroform, etwas weniger in Alkohol oder Benzol und unlöslich in Wasser.

Bei einer Kohlenwasserstoffbestimmung erhielt ich Zahlen, die nahezu mit der angenommenen Formel



übereinstimmten:

0,2093 gr Substanz gaben 0,4980 gr Kohlensäure und 0,0813 gr Wasser,

	Berechnet:		Gefunden:
C_{11}	132	65,02	64,89 %
H_9	9	4,43	4,32 „
N	14	6,90	— „
O_3	48	23,65	— „
	203	100,00	

Als aber die vorliegende Substanz mit Salzsäure im Rohr gespalten und die neben Phtalsäure resultierende salzsaure Base, das vermutliche HCl-Epiamidohydrin in das Pikrat verwandelt wurde, ergaben die Analysen des letzteren nachstehende überraschenden Werte:

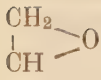
I. 0,2096 gr Substanz lieferten 0,2535 gr Kohlensäure und 0,0646 gr Wasser.

II. 0,2040 gr Substanz gaben 0,2430 gr Kohlensäure und 0,0592 gr Wasser.

III. 0,2359 gr Substanz gaben 0,2822 gr Kohlensäure und 0,0718 gr Wasser.

IV. 0,2018 gr Substanz lieferten bei 25° und 758 mm Barometerstand 38 ccm feuchten Stickstoff.

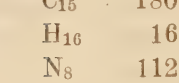
Berechnet für:



$CH_2NH_2.C_6H_2(NO_2)_3OH.$

			Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C_9	108	35,76	32,98	32,48	32,62	— %
H_{10}	10	3,31	3,42	3,22	3,38	— „
N_4	56	18,54	—	—	—	21,0 „
O_8	128	42,39	—	—	—	— „
	302	100,00				

Berechnet für:



$CH_2.NH_2.\ C_6H_2(NO_2)_3OH$

C_{15}	180	32,84 %
H_{16}	16	2,92 „
N_8	112	20,44 „
O_{15}	240	43,80 „
	548	100,00 „

Die beobachteten Zahlen stimmen also auf das Pikrat eines vom Glycerin abzuleitenden Diamines, welches sich jedenfalls bequem aus Dichlorhydrin erhalten liess, weshalb ich sofort das Verhalten dieses Körpers gegen Phtalimidkalium untersuchte.

V. Einwirkung von Phtalimidkalium auf α-Dichlorhydrin.

Es wurden 2 Moleküle Phtalimidkalium mit 1 Molekül α-Dichlorhydrin im Kölbchen mit Rückflusskühler auf 145—150° im Paraffinbade erhitzt, wodurch sich das Gemisch unter plötzlichem Aufschäumen grösstenteils umsetzte. Nach 15—20 Minuten war die Reaktion vollendet und ein fester Kuchen entstanden, welcher

nach dem Auskochen mit Wasser, aus Eisessig in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 205° krystallisierte. Die erhaltene Verbindung ist vollständig identisch mit dem aus Epichlorhydrin in weit geringerer Menge und offenbar nur infolge eines vorangegangenen Zerfalles des letzteren entstandenen Körper.

[Eine ganz analoge Umwandlung des Epichlorhydrin wurde schon mehrfach beobachtet, in jüngster Zeit von Ad. Fauconnier[73]), als er bei der Einwirkung von Anilin auf Epichlorhydrin nicht einen Körper von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2.NH.C_6H_5 \end{array} \!\!> O \quad , \text{ sondern } \begin{array}{l} CH_2.NH.C_6H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.NH.C_6H_5 \end{array}$$

erhielt.]

Die Analysen bewiesen nunmehr, dass ich reines

β-Oxytrimethylendiphtalimid

$$\begin{array}{l} CH_2.N < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_4 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.N < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_4 \end{array}$$

in Händen hatte.

I. 0,2138 gr Substanz gaben 0,5099 gr Kohlensäure und 0,0825 gr Wasser.

II. 0,2954 gr Substanz lieferten bei 28° und 759 mm Barometerstand 21,5 ccm Stickstoff:

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.	
C_{19}	228	65,14	65,07	—	%
H_{14}	14	4,00	4,29	—	„
N_2	28	8,00	—	8,03	„
O_5	80	22,86	—	—	„
	350	100,00			

[73]) Compt. rend. 107. 250.

β-Oxytrimethylendiphtalaminsäure,

$CH_2.NH.CO.C_6H_4COOH$
|
$CH.OH$
|
$CH_2NH.CO.C_6H_4COOH.$

Kocht man die Diphtalverbindung mit der berechneten Menge (2 Mol.) wässriger Kalilauge bis zur vollständigen Lösung, verdünnt mit Wasser, setzt dann Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu und filtriert schnell von Spuren Harz ab, so fällt alsbald eine Säure in feinen weissen Nadeln aus, die über Schwefelsäure getrocknet werden. Man erhält auf diese Weise ein äusserst hygroscopisches Produkt, welches schon verharzt beim Versuch es umzukrystallisieren. Bei etwa 120° schmilzt die Säure, giebt beim weiteren Erhitzen auf 128° die addierten zwei Moleküle Wasser wieder ab um abermals fest zu werden und schliesslich bei 205° etwa wie das Ausgangsmaterial zu schmelzen.

Wegen der starken Hygroscopicität der freien Säure wurde nur das schön krystallisierende

Silbersalz,

$CH_2NHCOC_6H_4COOAg$
|
$CHOH$
|
$CH_2NHCOC_6H_4COOAg$

analysiert. Es hinterliessen nach dem Glühen 0,1542 gr Salz 0,0550 gr Silber.

Berechnet	Gefunden
Ag_2 35,92	35,70 %

β-Oxytrimethylendiamin- (α-Diamidohydrin-) chlorhydrat,

$CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$
|
$CH \cdot OH$
|
$CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$

wird erhalten, wenn man die eben beschriebene Diphtalaminsäure mit Salzsäure eindampft oder auch das β-Oxytrimethylendiphtalimid mit conc. Salzsäure zwei Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 165° erhitzt, wobei sich beide Körper in Phtalsäure und das salzsaure hydroxylhaltige Diamin spalten.

Letzteres bildet eine hygroscopische, in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol oder Äther aber schwer resp. unlösliche Substanz, die aus verdünntem Alkohol in kleinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 184,5° (corrigiert) krystallisiert.

Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2006 gr Substanz lieferten 0,3515 gr Chlorsilber

Berechnet:	Gefunden:
Cl_2 43,55	43,46 %

Mit Pikrinsäure erhält man aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates ein in schönen gelben Nadeln krystallisierendes

Pikrat,

das bei 230° (uncorr.) unter Zersetzung schmilzt und nach den schon Seite 35 verzeichneten Analysen die folgende Formel hat:

$$\begin{array}{l} CH_2.NH_2. \quad C_6H_2(NO_2)_3OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.NH_2. \quad C_6H_2(NO_2)_3OH. \end{array}$$

Auf Zusatz von Platinchlorid zu dem in Salzsäure oder auch verdünntem Alkohol gelösten Chlorhydrat fällt ein in langen orangeroten Nadeln krystallisierendes, in kaltem Wasser lösliches, dagegen in Alkohol und Äther unlösliches

Platindoppelsalz

$$\left.\begin{array}{l} CH_2.NH_2.HCl \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2NH_2.HCl \end{array}\right\} PtCl_4,$$

das sich bei etwa 240° zersetzt. Die Elementaranalyse dieses mehrfach durch Umkrystallisieren gereinigten Platinsalzes bestätigte die angenommene Formel.

I. 0,2257 gr Substanz gaben 0,0508 gr Wasser und 0,0594 gr Kohlensäure.

II. 0,2866 gr Substanz lieferten bei 26° und 753,5 mm Druck 14,75 ccm Stickstoff.

III. 0,2789 gr Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,1089 gr Platin.

	Berechnet:		Gefunden:			
			I.	II.	III.	
C_3	36	7,2	7,18	—	—	%
H_{12}	12	2,4	2,50	—	—	„
N_2	28	5,6	—	5,7	—	„
O	16	3,2	—	—	—	„
Cl_6	213	42,6	—	—	—	„
Pt	195	39,0	—	—	39,01	„
	500	100,0				

Herr Dr. A. Fock war so liebenswürdig, dieses Platinsalz auf seine krystallographischen Eigenschaften hin zu untersuchen, und mögen die Resultate hier ihren Platz finden:

Rhombisch:

$a : b : c = 0{,}7878 : 1 : 1{,}1736.$

Beobachtete Formen:

$m = (110)$, ∞P, $c = (001)$, OP und $q = (011)$, $\breve{P}\infty$.

Kleine prismatische Krystalle von unvollkommener Ausbildung; die meisten Individuen sind von Hohlräumen durchsetzt. Das Doma (110) tritt nur an einzelnen Krystallen auf.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = 110 : \bar{1}10$	$= 76°30^1$	—
$q : q = 011 : 0\bar{1}1$	$= 99°\ 6^1$	—
$q : m = 011 : 110$	$= 62°\ 4^1$	$61°54^1$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Prisma, deutlich nach der Basis.

Ebene der optischen Axen = Basis.

Durch jede der Prismenflächen tritt eine Axe aus und zwar unter geringem Winkel gegen die zugehörige Normale.

Nähere optische Untersuchungen waren wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar. —

Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Goldchlorid ein in feinen Nadeln krystallisierendes, schwer lösliches

Goldsalz.

Auf Zusatz von Ferrocyankalium entsteht ein sehr schwer lösliches, krystallinisches

Ferrocyanat

$C_3H_{10}N_2O.(H_4FeC_6N_6)_2$,

welches grünlich weiss gefärbt ist und sich bei etwa 240° zersetzt. Eine Eisenbestimmung ergab folgenden Wert:

0,1976 gr Substanz lieferten 0,0405 gr Fe_2O_3

Berechnet:	Gefunden:
Fe_2 14,14	14,34 %

Der experimentelle Teil der vorstehenden Arbeit wurde während des Wintersemesters 1887/88 und des Sommersemesters 1888 im I. Berliner chemischen Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Geheimrat Professor Dr. A. W. v. Hofmann ausgeführt.

Vita.

Natus sum Carolus Goedeckemeyer Wetzlariensis a. d. II. Id. Maji a. h. s. LXV, patre Carolo, matre e gente Dor. Fidei addictus sum evangelicae.

Primis literarum elementis in ludo patrio imbutus puer novem annorum inter discipulos gymnasii Wetzlariensis adscriptus sum, testimonium maturitatis in schola reali Pagi Friderici, quam per quattuor annos frequentavi, adeptus sum.

Per quinque annos in universitatibus Marburgensi, Giessenae, Berolinensi me dedidi studio rerum naturalium scholisque interfui virorum illustrissimorum: Biedermann, Dilthey, Fromme, Paulsen, Gabriel, A. G. de Hofmann, Melde, Naumann, Rathke, Tiemann, Wahnschaffe, Will, Zincke.

Quibus omnibus praeceptoribus cum gratias ago quam maximas, tum praecipue S. Gabrielo atque A. G. de Hofmann, qui in experimentis chemicis summa liberalitate et humanitate me adjuvabant.